

ЛИТЕРАТУРА

1. Видичева А. Н., Безверхая Л. И., Токарев А. В., Калагина Ю. Г., Лукичева М. И., Каничева А. А., Тарасова В. А. А. с. 201592 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1967, № 44.
2. Faessinger R. W., Conte J. S. Pat. 3357933 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1968, v. 68, 40496B.
3. Григорьев А. П., Федорова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1977, ч. 1, с. 171.
4. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 9, с. 2069.
5. Практикум по коллоидной химии (Коллоидная химия латексов и поверхностноактивных веществ) / Под ред. Неймана Р. Э. М.: Высшая школа, 1972, с. 54.
6. Bero M., Rosner T. Makromolek. Chem., 1970, B. 136, № 7, S. 1.
7. Dainton F. S. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, № 127, p. 209.
8. Prolss H., Patat F. Makromolek. Chem., 1968, B. 114, № 5, S. 11.
9. Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскarov М. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 153.
10. Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Косырева Р. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2282.
11. Анастасовский Т. В., Фархумдинова Д. Н. Научн. тр. Ташкентского текстильного ин-та, 1967, вып. 2 (21), с. 36.
12. Morris C., Parts G. Makromolek. Chem., 1976. B. 177, № 5, S. 1433.
13. Рокин Е. С., Карпенко Г. Б., Яновская Н. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, т. 9, № 5, с. 819.
14. Рокин Е. С., Карпенко Г. Б., Мущенко Д. Б., Дергачева Р. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, т. 9, № 3, с. 473.
15. Izumi Z., Kiychi H., Watanabe M. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 455.
16. Izumi Z. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 469.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
26.XII.1982

УДК 541.64:542.952:547.279.52

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ СУЛЬФОКСИДА

Леплянин Г. В., Батталов Э. М., Муринов Ю. И.,
Никитин Ю. Е., Колосницаин В. С., Рафиков С. Р.

Ранее нами было обнаружено [1], что сульфоксидные комплексы металлов оказывают ингибирующее влияние на радикальную полимеризацию. Механизм ингибирования в случае комплексов галогенидов переходных металлов включает отрыв атома галогена от комплекса с восстановлением металла вплоть до нуль-валентного состояния. Ингибирующая активность определяется прочностью связи металл — галоген и в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ увеличивается. В настоящей работе предпринята попытка проследить, как связана ингибирующая активность сульфоксидных комплексов с прочностью координационной связи металл — лиганд. С этой целью было исследовано ингибирующее влияние комплексов двуххлористой меди с дициклогексил-, дигексил-, дibenзил- и дифенилсульфоксидами (комpleксы с переносом заряда) на радикальную полимеризацию метилметакрилата (ММА), стирола и винилацетата (ВА). Для сравнения было изучено ингибирующее влияние индивидуальных сульфоксидов и их комплексов с CoCl_2 (комплексы без переноса заряда) на радикальную полимеризацию тех же винильных мономеров.

ММА, стирол, ВА очищали от стабилизаторов по обычно используемым методикам [2] и дважды перегоняли. Для полимеризации использовали фракции MMA

с т. кип. 315 К/13,33 кН/м², ВА — с т. кип. 346 К/101,32 кН/м², стирола с т. кип. 343 К/7,99 кН/м². В качестве инициатора использовали ДАК, который многократно перекристаллизовывали из метапола и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса ($T_{\text{пл}}=376$ К). Сульфоксиды очищали вакуумной перегонкой. Для полимеризации применяли фракции с температурой плавления 356 К (диклогексилсульфоксид (ДЦГСО), 333 К (дигексилсульфоксид (ДГСО)), 406 К (дibenзилсульфоксид (ДБСО)) и 343 К (дифенилсульфоксид (ДФСО)).

Комплексы двуххлористой меди с сульфоксидами получали и очищали по методике [3].

Полимеризацию проводили в массе в термостате, температуру воды поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Константы ингибиования (передачи цепи) определяли по уменьшению средней степени полимеризации в соответствии с методом Майо [4]. Вязкость бензольных растворов ПММА, ПС и ПВА с целью определения средних степеней полимеризации из соотношения [5] $P=2,36 \cdot 10^3 [\eta]^{1,37}$ (ПММА), $P=2,45 \cdot 10^3 [\eta]^{1,52}$ (ПС) и $P=5,047 \cdot 10^3 [\eta]^{1,52}$ (ПВА) измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем [6]. Полимеры для этой цели получали на степенях превращения 5–7%, выделяли из реакционной смеси осаждением в метанол, очищали четырехкратным переосаждением из бензольных растворов в метанол и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

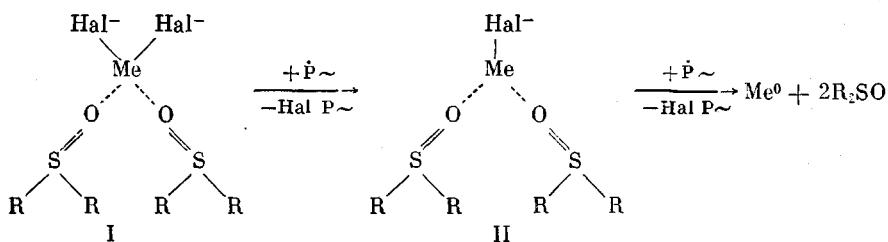
Константы ингибиования сульфоксидов и их комплексов

Соединение	Положение полосы переноса заряда, нм	Константа ингибиования ($k_z/k_p \cdot 10^3$)		
		ММА	стирол	ВА
ДЦГСО	—	0,5	0,6	2,1
ДГСО	—	0,1	0,5	0,4
ДБСО	—	2,3	1,3	4,6
ДФСО	—	0,6	2,4	9,6
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДЦГСО}$	345	5,0	5,4	22,0
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ *	310–320	14,0	—	—
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДБСО}$ **	298	39,0	31,4	—
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДФСО}$	—	10,0	18,5	41,0
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДЦГСО}$	600	6,8	9,3	15,6
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ *	600	10,0	—	—
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДБСО}$ **	600	6,9	5,0	—
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{ДФСО}$	600	9,0	5,7	11,3

* Не растворяется в стироле и ВА.

** Не растворяется в ВА.

Из таблицы, в которой приведены значения констант передачи цепи (ингибиования), видно, что в случае комплексов с явно выраженным переносом заряда прослеживается четкая закономерность между прочностью связи сульфоксида с атомом металла, характеризуемой положением полосы переноса заряда, и ингибирующей активностью комплекса: чем больше прочность комплекса, тем меньше реакционная способность комплекса при взаимодействии со свободными радикалами. Это становится понятным в свете следующих рассуждений. Перераспределение электронной плотности при переносе заряда с кислорода сульфоксидной группы на центральный атом уменьшает «степень ионности» связи металла — галоген, что в свою очередь затрудняет ее гомолитический разрыв при атаке радикалом



В этой связи наивысшую реакционную способность должны проявлять галогениды металлов, не связанные в комплекс, что и подтверждается на опыте. Так, k_z/k_p для CuCl_2 составляет 150 [7], в то время как для комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ эта величина равна 0,68 (полимеризация акрилонитрила). Аналогично менее реакционноспособным должен быть комплекс II, чем комплекс I. Действительно, k_z/k_p при полимеризации MMA для комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$ составляет 0,140, а для комплекса $\text{CuCl} \cdot 2\text{ДГСО}$ — 0,016.

Интересно, что в данном случае удается наблюдать дальнодействующий эффект влияния заместителя сульфоксида на реакционную способность атома галогена в комплексе. Прочность комплекса определяется электроотрицательностью заместителей в сульфоксидном лиганде [8]. В случае индивидуальных сульфоксидов (таблица) нет каких-либо закономерностей связи строения (электроотрицательности сульфоксида) и константы ингибирования. В случае комплексов с ярко выраженным переносом заряда комплекс, образованный сульфоксидом с наибольшей донорной способностью (т. е. наиболее прочный), проявляет наименьшую реакционную способность.

В случае комплексов без переноса заряда (комpleксы CoCl_2) обнаружить какие-либо закономерности между строением и реакционной способностью не удается.

ЛИТЕРАТУРА

- Рафиков С. Р., Батталов Э. М., Леплянин Г. В., Муринов Ю. И., Колосницын В. С., Никитин Ю. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 6, с. 1360.
- Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, т. 1, 2.
- Никитин Ю. Е., Колосницын В. С., Муринов Ю. И., Барановская Э. М. Нефтехимия, 1976, т. 16, № 2, с. 299.
- Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 12, p. 2342.
- Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 281.
- Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 10, с. 1558.
- Billingham N. C., Chapman A. N., Jenkins A. D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 827.
- Розен А. М., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е., Пилюгин В. С. Радиохимия, 1974, т. 16, № 1, с. 118.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
27.XII.1982

УДК 541.64:678(5+6).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПЛАСТМАСС

Ройтберг И. С.

Диффузионно-сорбционные характеристики переноса низкомолекулярных веществ в полимерах используются для изучения структурных и физико-химических свойств высокомолекулярных соединений при их получении и эксплуатации, а также для выбора пластмасс при их применении в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Основными функциональными свойствами полимерных материалов, применяющихся для разделения, защиты и изоляции, являются их коэффициенты проницаемости. Для изучения массопереноса в полимерах обычно используются такие характеристики, как коэффициент и энергия активации диффузии, а также коэффициент и теплота сорбции.